

## BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—113141

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 47/22  
B 01 J 23/88  
C 07 C 45/27

識別記号

庁内整理番号  
7442—4H  
6674—4G  
7824—4H

③ 公開 昭和58年(1983)7月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全11頁)

⑤ メタクロレインの製造方法

一州07405キンネロン・リッジ  
ロード750番

② 特 願 昭57—208359

⑩ 出 願 人 ハルコン・リサーチ・アンド・  
デベロップメント・コーポレー  
ション

② 出 願 昭54(1979)9月5日

優先権主張 ② 1978年9月5日 ③ 米国(US)  
④ 939645

アメリカ合衆国ニューヨーク州  
10016 ニューヨーク市パークア  
ベニュー2番

⑥ 特 願 昭54—114053の分割

⑦ 発 明 者 サージス・クーピアー

アメリカ合衆国ニュージャージ

⑪ 代 理 人 弁理士 秋沢政光 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

メタクロレインの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 式



(式中、Xはアルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタンを含む希土類金属、タングステン及びこれらの混合物よりなる群から選ばれる1種類以上の金属であり、 $a = 1 \sim 2$ ,  $b = 0.2 \sim 8$ ,  $c = 0.5 \sim 5$ ,  $d = 0.2 \sim 4$ ,  $e = 0.01 \sim 5$ ,  $f = 0.01 \sim 5$ ,  $g = 1 \sim 20$ ,  $h = 0.05 \sim 5$ ,  $i$ は4までの正の数値であり、 $j$ は他の元素の原子価及び構成比率により変化する数値である)で示され、しかもBET表面積が触媒1g当たり約0.5～1.0㎡である触媒組成物の存在下イソブチレン及び/又はトールアルコールを分子状酸素で気相酸化することよりなるメタクロレインの製造方法。

(2) 触媒組成物を少なくとも約525℃の温度で

BET表面積を規定値まで低下させるのに十分な時間空気中で焼しておくことによりなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) BET表面積が触媒1gに対して約2～約6㎡であり、触媒の表面積の約3%以下が、1000オングストロームより小さい直径を有する気孔である特許請求の範囲第1項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は触媒に関し、さらに詳細に言えばインブチレン及び（又は）ムーブチルアルコールを気相酸化してメタクロレインを製造する方法に関するものである。

周知のように、アクロレイン及びメタクロレインのような不飽和アルデヒドは、適当な酸化触媒の存在下対応するオレフィン分子を分子状酸素によつて気相酸化することによつて製造することができる。この目的のために種々の触媒組成物が提案されており、その多くの組成物は特にモリブデン、鉄およびビスマスの酸化物よりなる。しかしながら一般的に、目的とするアルデヒドへの選択率、すなわち転化したオレフィン1モルに対して得られるアルデヒドのモル数は、このタイプの触媒を使用するとき、比較的低い。最近触媒中にどちらかといえば一般的でない元素の酸化物を入れることによつて反応の選択率を増すことが試みられている。

米国特許第4,087,382号明細書は、モリブ

(3)

る。以下に述べる触媒組成物に関して、次に述べる米国特許明細書は特に有用な資料と思われる。

米国特許第4,034,008号明細書は、カリウムを含有せず、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト及び（又は）ニッケル、アンチモン及び（又は）ルテニウム並びに随意に痕跡量の塩素を含有する触媒を記載している。この触媒は、タリウム、希土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はタングステンを含有しない。この明細書は広範囲にわたつてアルファーマー不飽和モノオレフィンを酸化して対応するアルデヒドまたはカルボン酸の製造またはこれらのモノオレフィンをアンモキシデーション（ammoxidation）して対応するニトリルの製造を記載しているが、実施例はプロピレンを酸化してアクロレインを製造することしか記載していない。注意しなければならないことは、プロピレンとインブチレンは化学的に関連があるが、インブチレン（又はその同分化合物であるムーブチルアルコール）の酸化はプロピレンの酸化よりも増加困難な反応であると考えられている。

(5)

特開昭58-113141(2)

デン、ビスマス、鉄、コバルト、タリウム、アンチモンおよび時にはケイ素を含有する改良触媒を記載している。この種の触媒は従来技術の触媒よりも性能が向上していることがわかった。しかし、この種の触媒を、通常工業的に実施されているような大気圧より高い圧力で使用すると、大気圧で実施するときの性能と比較して劣つた結果が得られるので、依然としてさらに改善することが要請されていた。工業的に有用な触媒として、大気圧より高い圧力で運転するとき失われる性能を回復することが求められた。さらに触媒の長期間の安定性における改善も求められていた。

本発明は米国特許第4,087,382号明細書に記載された触媒と類似の組成を有するが、後述の如く、性能を改善することがわかつた別の元素を含有する改良触媒よりなる。

低級オレフィンを酸化して不飽和アルデヒドを製造するとき使用される触媒に関する従来技術を説明することは、多くの研究者によつて有用なことがわかつた元素の種類が多いので、困難であ

(4)

ることである。触媒は400～550℃で2～24時間か焼することが記載されているが、実施例は450～490℃の温度でか焼された触媒を示している。また触媒は好ましくはシリカ、アルミナ、炭化ケイ素、酸化ジルコニウムおよび酸化チタンのような担体に担持されることが記載されている。

タリウムの使用が重要なことは米国特許第3,951,861号明細書に指摘されている。同明細書にはタリウム含有量の臨界性が、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト及び（又は）マグネシウム及び（又は）、マンガン、ニッケルおよび随意的に使用されるリンおよび他の金属の群、特に銅、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、スズおよび鉛よりなる触媒組成物に関連して記載されている。この特許明細書に記載の触媒はアンチモン、アルカリ金属または希土類金属を含有していない。この特許明細書は、特にプロピレンを酸化してアクロレインにすることを指向しているが、関連する米国特許第3,928,462号

(6)

明細書はイソブチレンを酸化してメタクロレインにするのに使用される類似触媒における少量のタリウムの重裂性が記載されている。これらの触媒は一般に525～550℃の温度でか焼される。これらの触媒をシリカ、アルミナ、炭化ケイ素および酸化チタンのような担体に担持することが好ましい。

ニッケルは多数の触媒、特に前述の米国特許第3,951,861号および同第4,034,008号明細書に記載の触媒に使用されている。米国特許第3,454,630号明細書ではニッケル及び(又は)コバルトの酸化物の有利なことが力説されている。この特許明細書では、ニッケルとコバルトとを等価と考えており、そのどちらかを使用できることが提案されている。この明細書に記載の触媒は本発明の触媒に含まれているタリウム、アンチモン、ケイ素およびアルカリ金属を含有せず、リンの存在を必要とする。前述の特許明細書の実施例41はメタクロレインへの選択率に関して比較的小さい触媒性能を示す。

(7)

つて性能が向上することを記載している。この特許明細書は、アンチモンがメタクロレインへの選択率を改善する効果を有するが、触媒を500～550℃の温度でか焼すると触媒活性を低下させることを教示する。このような場合に、アンチモンを加えることによつて失われた活性を回復するため、バリウム及びニッケルを含む広い範囲の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素を加える。同特許明細書はさらに、触媒を600～700℃の温度でか焼すると、活性の向上がえられることを記載している。このような触媒に、アルカリ金属及び(又は)タリウムを加えることができる。その実施例で、触媒は一般に担体として炭化ケイ素粉末を混合される。この特許明細書は、圧力がこの反応に重要でないことを述べている。この特許明細書は記載された触媒の表面積および気孔径に関する情報をなにも述べていない。また触媒成分としてシリカを含んでいない。

一般に、このタイプの触媒の組成は従来技術に述べられている多くの元素を単に組合せただけで

米国特許第4,034,008号(前述)、同第3,186,955号および同第3,855,308号明細書に指摘されているようにケイ素はこの種の触媒の有用な成分であることも指摘されている。米国特許第3,186,955号明細書の触媒は好ましくはバリウム、およびモリブデン以上の量のビスマスを含有し、本発明の触媒に含まれている鉄、コバルト、タリウム、アンチモン、ニッケル及びアルカリ金属を含有していない。この触媒はイソブチレンを酸化してメタクロレインにすることを含む多くの目的に使用することを記載している。約565℃以上のか焼は触媒の性能に致命的であることが指摘されている。米国特許第3,855,308号明細書の触媒はアンチモン及びニッケルを次除し、タングステンを必要とし、350～600℃の温度でか焼すると記載されているが、実施例では一般に450℃の温度が使用されている。

英国特許第1,456,752号明細書は、基礎成分としてモリブデン、ビスマス、コバルトおよび鉄よりなる触媒が、アンチモンを加えることによ

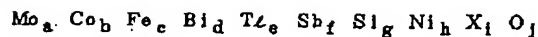
(8)

は予見できないこと、および触媒性能は予想される運転条件で実験的にきめなければならないことを思わせる。従つて組成をわずかに変化させることは、触媒の性能を向上させる上で、特に触媒の組成を特定の反応および一組の運転条件に合せて最適にする上で、非常に重要である。

次に述べる本発明の説明からわかるように、運転条件および製造法の変更は触媒性能の劣化を生じ、性能の損失を回復するために触媒に成分を加えなければならないことがある。

高選択率でイソブチレン及び(又は)モノブチルアルコールをメタクロレインに転化させることは、必須成分として、モリブデン、コバルト、鉄、ビスマス、タリウム、アンチモン、ケイ素およびニッケルの酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタンを含む希土類金属およびタングステンよりなる1種類以上の金属の酸化物とよりなる触媒組成物の存在下分子状酸素による気相酸化を実施することによつて達成できることがわかった。

本発明の方法で使用する触媒組成物は次の一般式



(式中、Xはアルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタンを含む希土類金属、タングステン及びこれらの混合物よりなる群の1種類以上の金属であり、 $a=1.2$ 、 $b=0.2\sim 8$ 、 $c=0.05\sim 5$ 、 $d=0.2\sim 4$ 、 $e=0.01\sim 5$ 、 $f=0.01\sim 5$ 、 $g=1\sim 20$ 、 $h=0.05\sim 5$ 、 $i$ は4までの正の数値であり、 $j$ は他の元素の原子価及び組成比率により変化する数値である)で表わすことができる。

さらに詳細に言えば、本発明の方法で使用するより好ましい触媒は特定の元素の酸化物を原子比で $\text{Mo}=1.2$ 、 $\text{Co}=4$ 、 $\text{Fe}=3$ 、 $\text{Bi}=1$ 、 $\text{Ta}=0.5$ 、 $\text{Sb}=0.3$ 、 $\text{Si}=6.6$ 、 $\text{Ni}=2$ 、 $\text{Ca}=0.3$ および $\text{K}=0.3$ を原溶液の組成を基準にして含有する。触媒組成物は前述の元素の酸化物の混合物として、あるいは元素の酸素含有化合物としてみなすことができ、「酸化物の混合物」

(11)

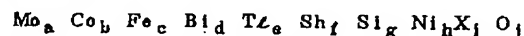
$0.01\sim 5$ 、 $g=1\sim 20$ 、 $h=0.05\sim 5$ 、 $i$ は4までの正の数値であり、 $j$ は他の元素の原子価及び組成比率により変化する数値である)で示され、しかもBET表面積が触媒1g当たり約 $0.5\sim 1.0\text{ m}^2$ である触媒組成物の存在下、イソプレン及び/又はターペンアルコールを分子状酸素で気相酸化することよりなるメタクロレインの製造方法を提供するものである。

(13)-イ

という用語を使用するときは、その各々または両方を含有するものと理解すべきである。使用されたときおよび(あるいは)反応条件下で、触媒はその各形または両方を含むことができる。

触媒は技術的に周知の方法で調製することができるが、従来一般的に使用されていた温度よりも高い温度、すなわち少なくとも $525^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $550^\circ\text{C}$ 以上の温度で焼かれる。十分な時間か焼された本発明の触媒は約 $0.5\sim 1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは約 $2\sim 6\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積をもち、約 $100\text{ \AA}$ より小さい気孔に結びつく気孔容積が約10%以下、好ましくは3%以下となる。

本発明は一般式



(式中、Xはアルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタンを含む希土類金属、タングステン及びこれらの混合物よりなる群から選ばれる1種類以上の金属であり、 $a=1.2$ 、 $b=0.2\sim 8$ 、 $c=0.05\sim 5$ 、 $d=0.2\sim 4$ 、 $e=0.01\sim 5$ 、 $f=$

(12)

触媒組成物は少なくとも $525^\circ\text{C}$ の温度で、BET表面積を触媒1gに対して約 $0.5\sim 1.0\text{ m}^2$ に低下させるのに十分な時間か焼される。好ましくはBET表面積は約 $2\sim 6\text{ m}^2/\text{g}$ であり、表面積の約3%以下が $100\text{ \AA}$ より小さい直径を有する気孔である。BET表面積は、Brunauer, Emmett 及び Teller により「Journal of the American Chemical Society」60, 309

(1938)に記載された阻素吸着法によつて測定される。気孔径及び気孔容積は、Drake および Ritter により、「The Analytical Edition of Industrial Engineering Chemistry」17, 787

(1945)に記載された水銀細孔計法によつて測定される。表面積、気孔径及び気孔容積は往々にして Emmett および Dewitt により「The Analytical Edition of Industrial Engineering Chemistry」13, 28 (1841)によつて与えられる式と相関される。

触媒組成物は好ましくは種々の大きさを有するペレットその他何種に圧縮成形した形で使用され

る。副成物は当業者に周知の技術を使用して常法によつて調製することができる。例えばモリブデン、コバルト、鉄、タリウム、アンチモン、ビスマス、セシウム、カリウム及びニッケルの化合物をそれぞれ少量の水その他の溶媒にとかし、これらの溶液をコロイド状シリカと合わせ、混合物を蒸発乾燥する。触媒を調製するには、数種の成分は種々の塩または便利な形の他の化合物の形で溶液に導入することができ、触媒のプレカーサー

(Precursor) として特殊な形に限定する必要はない。しかしながら供給しようとする元素のアンモニウム塩、ハロゲン化物例えば塩化物、硝酸塩又は酸の形で使用することが特に好適である。好ましくは、触媒中のシリカ部分が通常不溶性であること以外、水溶液を使用し、元素の水溶性の形を使用する。ある場合には、触媒プレカーサーが溶解しやすくなるように酸及び(又は)塩基を溶液に加えることもある。例えば場合によつては塩酸又は硝酸のような酸又は水酸化アンモニウムのような塩基を使用することができる。ケイ素は

04

リン酸またはグラファイトと混合し、任意の形に圧縮成形、例えばペレットにするか、押出しその他の方法で成形し、成形した触媒は代表的にいつて1.6~9.5mm(1/16~3/8インチ)の高さ及び直径を有する。最後に成形した触媒組成物を従来技術の触媒に一般に使用されている温度より高い温度で目的とするBET表面積を得るのに必要な長時間加熱して活性化する。例えば代表的にいつて、ペレットは炉、キルンまたは管に入れて、高温、例えば少なくとも525℃、好ましくは550℃以上の空気を2~10時間通す。特に好ましい活性化工程では、温度を20℃/時の率で600℃に上昇し、600℃で3時間保持する。

気相酸化反応に使用するのに適する形の触媒の調製に関する前述の説明は多くの可能な調製法の1例を示したものにすぎず、調製法の中のかゆ部分が発明の重要な構成要素をなすこと以外は単に例示のためのものであることが理解できよう。しかしながら前述の方法は特に好適な方法である。本発明の触媒はイソプチレン及び(又は)ヒュー

SiO<sub>2</sub> の水性コロイド液の形で加えることができる。水又はアルコール中に分散させたコロイド状シリカ粒子の代表的な懸濁液はNalco Chemical Co. (商標登録名Nalcoag) から、そして、E. I. Du Pont (商標登録名Ludox) から入手できる。粉末状のコロイド状シリカはDegussa (商標登録名Aerosil) から入手することができる。粒子は、50m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する約600Åから750m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する40Åまでの大きさである。

蒸発後に生成する粉末は十分に乾燥し、好ましくは均一な圧縮成形された形、例えばペレットを成形するのに防害する大きな粒子を除去するためふるいわけする。代表的にいつて、粉末はタイラーの20メッシュのふるいを通る。粉末を次に従来型の任意の有機結合剤、例えばポリビニルアルコールと混合し、混合物を十分に乾燥し、再度ふるいわけして、例えばタイラーの20~80メッシュのふるいの粒子を得る。乾燥した粒子を次に好ましくは従来型の任意の潤滑剤例えばステア

05

テルアルコールを酸化してメタクロレインにするときに適している。

本発明の触媒をイソプチレン及び(又は)ヒューテラルアルコールの気相酸化によるメタクロレインの製造に使用するとき、使用される運転条件は一般にこの反応に関連のある条件である。従つて本発明の触媒が特に利用され、高選択率を与える反応はイソプチレン及び(又は)ヒューテラルアルコールを分子状酸素及び好ましくは水蒸気の存在下、触媒の存在下気相で接触させる工程を含む。一度反応が開始されると、反応は発熱反応であるので自立反応となる。種々の反応器が使用可能ながことがわかり、触媒ペレットを管の内側に充填する多管式熱交換器型の一般的な反応器が満足な結果を与える。この方法はこのタイプの反応に通常使用される装置でも実施することができる。

反応器に供給されるガス状原料はイソプチレン及び(又は)ヒューテラルアルコール、酸素および水蒸気を含む。代表的な場合、酸素のような不活性ガスも存在する。通常酸素はそのまま、

06

07

あるいは空気あるいは空気に酸素を加えたものとして加えられる。前述の如く、通常の酸化条件を使用することができるが、最良の結果を得るためには、イソブチレン及び（又は）レーブチルアルコールは原料全体の約2～20容積%、好ましくは約5～15容積%の濃度とし、これに対して酸素は混合物の燃焼限界によつて限定されるが約4～30容積%、好ましくは10～20容積%、ステアムは30容積%以内、好ましくは5～25容積%とし、残りは不活性ガス又は不活性ガス混合物とする。

最良の結果を得るための反応温度は約250～500℃、好ましくは300～400℃、最適には310～370℃とすべきである。発熱反応であるために、通常熱を除去する方法、例えば触媒ペレットを含有する周囲を塩浴又は沸騰水で取囲むような方法を使用する。

反応器内の圧力は後述の如く触媒性能に影響がある。反応は常圧、大気圧以上または以下の圧力で実施することができるが、好ましくは常圧から

絶対圧15.1 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは絶対圧8 kg/cm<sup>2</sup>、最適には絶対圧6.3 kg/cm<sup>2</sup>以下の圧力が使用される。代表的にいつて絶対圧3.4 kg/cm<sup>2</sup>の圧力が使用される。

生成したメタクロレインをこの分野の技術者に既知の種々の方法によつて回収することができる。例えばメタクロレインを凝縮させるか、水またはその他の適当な溶媒でスクラビングし、次にスクラビングした液体から不飽和アルデヒドを分離することができる。メタクロレイン除去工程後に残留するガスは場合によつては反応系に循環することができ、この場合、反応によつて生成した正味量のCO<sub>2</sub>は通常の方法、例えば炭酸塩水溶液中への吸収によつて除去することができ、あるいは反応系からパージすることができる。

本発明の特色は次の実施例から容易に理解されるであろう。しかしながら、これらの実施例は単に例示することを目的とし、本発明を限定すると解してはならないことはいうまでもない。

#### 参考例1 (従来技術)

08

水750ccに(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>・4H<sub>2</sub>O 63.6gをとかす。次にCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 26.2gを水300ccに、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O 60.6gを水200ccに、TiNO<sub>3</sub> 68.4gを水100ccおよび酸HCl 30ccの混合物に、Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>Oを水200ccおよび濃硝酸50ccの混合物にとかす。十分な量の水酸化アンモニウムを溶液に加えて溶液のpHを7にする。これらの溶液を容量400.0ccの回転乾燥機に供給し、乾燥機中の混合物を蒸発乾固し、温度を300℃にあげる。生成粉末を乾燥機から取出し、400℃の加熱炉で12時間乾燥する。乾燥粉末を20メッシュのふるいで篩分し、湿つたかたまりを作るのに必要な量のポリビニルアルコールの4%水溶液を加え、混合物中の水分が2～4%になるまで混合物を7.5～80℃で乾燥する。乾燥混合物を次に20～60メッシュのふるいで篩分し、約2%のステアリン酸粉末を十分に混合物に混合する。次に生成混合物を成形して高さおよび直径4.8mm(3/16インチ)のペレットにし、ペレットを2.0℃/時の加熱速度で徐々に約

09

380℃まで加熱し、この温度で18時間保つことによつて加熱炉中で活性化する。活性化されたペレットは0.95g/ccの密度及び6.5ml/gの表面積をもつ。触媒成分であるモリブデン、コバルト、鉄、タリウム、アンチモン及びビスマスは、原溶液中の量を基準としてそれぞれ12、3、0.5、1.1及び1.5の原子比を示す。

この触媒組成物50ccを12.7×2.743mmのステレン鋼管によつて形成される反応器に入れ、触媒床の下に不活性充填物(炭化ケイ素)300ccを、触媒床の上に反応器をいっぱいにするだけの量の不活性充填物を充填する。9容積%のイソブチレン、1.0容積%の酸素及び20容積%のステアムを含有した窒素で希釈した混合物を約1気圧、360～370℃の温度及び約3000/時の空間速度で反応器に供給する。ここにいう「空間速度」とは通常の意味で使用され、毎時触媒1Lあたり標準状態に換算したガスのL数のことである。反応は、原料ガスを連続的に導入し、排出ガスを連続的に抜取つて運転され、排出ガスは通

第 I 表

実験 番号	時間 (時)	イソブチレン 転換率 (%)	選 択 率 (%)		
			メタクロレイン+ メタクリル酸	酢酸	CO + CO <sub>2</sub>
1	12	55.0	86.9	2.4	4.7
2	62	54.0	88.5	1.7	4.8
3	172	61.8	86.8	1.54	4.34
4	177	60.0	87.8	1.76	3.70
5	180	59.2	87.4	1.9	3.80
6	210	61.6	86.0	1.51	4.80
7	214	65.3	87.4	1.35	3.91
8	231	67.3	88.8	1.85	2.47
9	235	59.1	87.5	1.65	3.32
10	238	58.6	87.4	1.42	3.65
11	255	60.7	87.6	1.48	3.71
12	261	57.6	87.2	1.60	3.63
13	279	63.4	86.5	1.89	3.78
14	285	57.1	85.0	2.05	4.11
15	306	57.2	86.9	1.80	3.59
16	308	63.2	85.1	1.86	4.08

23

23

## 参考例 2

参考例 1 の触媒と同一組成を有し、5.6 ml/g の表面積を有する触媒を使用して試験を行なった。反応圧力を絶対圧 3.46 kg/cm<sup>2</sup> に増加し、その結果第 II 表に示すように転換率およびメタクロレインへの選択率が低下した。原料ガスの空間速度を 3000/時とし、ガスの組成は 8.5 容積% の n-ブチルアルコール (TBA) を参考例 I で使用したイソブチレン原料の代りに使用したこと以外は本質的に参考例 I と同様であり、従つて脱水後のガスの組成はイソブチレン 7 容積%、酢酸 9.8 容積%、スチーム 20 容積% 及び換り遊炭となつた。反応温度は 335 ~ 340 °C であつた。

24

第 II 表

実験 番号	時間 (時)	TBA 転換率 (%)	選 択 率 (%)		
			メタクロレイン+ メタクリル酸	酢酸	CO + CO <sub>2</sub>
17	38	46	76.5	6.1	13.2
18	54	51	75.8	5.2	13.3
19	56	50	76.5	5.4	12.3
20	58	46	77.4	5.0	11.4
21	60	47	78.3	4.7	10.8
22	66	43	77.5	4.4	12.3
23	68	46	78.3	4.7	11.1
24	80	60	79.3	5.0	9.8
25	82	60	77.3	5.5	10.9
26	86	50	78.9	4.4	11.0
27	92	45	79.7	4.4	10.6
28	96	60	76.3	5.2	13.1
29	100	61	76.9	6.1	12.1
30	104	61	77.7	5.6	11.7
31	108	57	79.1	5.5	10.5
32	118	51	79.4	5.0	10.4
33	122	52	80.5	4.4	10.0
34	126	51	79.2	4.9	10.6
35	130	50	78.8	4.8	11.1

25

第 I 表および第 II 表を比較すればわかるように、反応圧力を増加させると、目的製品のメタクロレインへの選択率が引くなり、副生成物の酢酸および  $\text{CO}/\text{CO}_2$  が増加することによつて示されるように触媒性能が悪くなる。この参考例では転化率が低いので、圧力を増しても影響がないとすれば、選択率は第 I 表の選択率より高くなるものと予測されるはずである。第 II 表の触媒を第 I 表の触媒ほど長時間使用せず、従つてある程度の性能の経時的変化がなかつたのにもかかわらず、高圧における性能の劣化が見られた。イソブチレン及び（又は）これと同等な原料と考えられるエーチルアルコールを酸化してメタクロレインにする反応は、圧力をこの比較的到低い範囲内で増すことに敏感であると結論することもできる。よくわかるように、通常大気圧より高い圧力が使用され、参考例 2 で使用された絶対圧  $3.46 \text{ kg}/\text{cm}^2$  の圧力は工業的な実施の場合により実際に即した値である。

### 参考例 3

$\text{SbCl}_5$  2.0.4 g を、水 1.0.0 cc および濃硝酸 2.5 cc の溶液に  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1.4.5 g をそれぞれとかし、これらの溶液全部の混合物に、4.0% コロイド状二酸化ケイ素（E. I. Du Pont de Nemours より入手し、平均粒径  $120 \text{ \AA}$  及び BET 表面積  $232 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する Ludox HS 40%）3.0.0 g を加えた。混合物の pH を 7 にする量の水酸化アンモニウムを加えてから、混合物を蒸発乾燥した。ペレットを加熱速度  $20^\circ\text{C}/\text{時}$  で約  $340^\circ\text{C}$  まで加熱することによつて活性化し、次に  $600^\circ\text{C}$  まで急速に加熱し、その温度で 2.5 時間保つた以外は参考例 1 に述べた方法でペレットを調製した。生成触媒の原子比は初めの溶液の組成を基準にして、モリブデン 12、コバルト 4、鉄 3、ビスマス 1、タリウム 0.5、アンチモン 0.3、ケイ素 6.6、ニッケル 2、セシウム 0.3 及びカリウム 0.3 である。活性化中に表面積  $23 \text{ m}^2/\text{g}$  から  $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$  に減少した。

触媒は第 III 表に示す優秀な結果を得るのに約  $335^\circ\text{C}$  の温度しか必要としなかつた以外は、

触媒を調製するとき、参考例 2 で使用された  $380^\circ\text{C}$  の代りに約  $600^\circ\text{C}$  に加熱した以外は参考例 2 を反復する。触媒の表面積は  $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、原料ガスの組成は TBA 5.7 容積%、酸素 9.8 容積%、スチーム 2.0 容積%、残り窒素であつた。 $33 \sim 36\%$  の転化率及び約  $75.5\%$  のメタクロレイン+メタクリル酸への選択率を得るために  $435 \sim 445^\circ\text{C}$  の温度が必要なことがわかつた。 $\text{CO} + \text{CO}_2$  への選択率は約  $20\%$  であつた。従つて参考例 2 で使用された  $380^\circ\text{C}$  の代りに  $600^\circ\text{C}$  に触媒を加熱すると触媒性能がかなり劣化する。

### 実施例 1

水 7.5.0 cc にモリブデン塩  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  6.3.6 g をとかし、次に水 4.0.0 cc に  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  3.4.9 g を、水 4.0.0 cc に  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  3.6.3 g を、水 3.0.0 cc に  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.7.5 g を、水 4.0.0 cc に  $\text{TlNO}_3$  4.0 g を、水 1.0.0 cc に  $\text{CsNO}_3$  1.7.4 g を、水 5.0 cc に  $\text{KOH}$  6 g を、水 3.0 cc 及び濃  $\text{HCl}$  1.0 cc の溶液中に

参考例 3 の条件で試験した。触媒は参考例 2 の結果及び 1 気圧という、さらに好ましい圧力で実施された参考例 1 の結果よりすぐれた結果を示した。

第 III 表

実験番号	時間 (時)	TBA 転換率 (%)	選 択 率 (%)		
			メタクロレイン+メタアクリル酸	酢酸	$\text{CO} + \text{CO}_2$
36	12	67	84.7	2.4	6.3
37	18	70	83.9	2.3	7.5
38	22	70	84.2	2.2	7.1
39	26	72	84.2	3.3	5.0
40	34	70	84.9	2.2	6.6
41	38	70	85.2	2.4	6.4
42	60	71	83.8	2.7	6.2
43	100	68	84.2	2.1	7.6
44	2000	68	84.4	2.4	6.5



参考例1の触媒にニッケル、シリカ、セシウムおよびカリウムを加えたものは参考例3のより苛酷な条件下でも、参考例1の従来技術の触媒に比較してすぐれた性能を示すことがわかる。

#### 実施例2

ケイ素含有量を原子比で6.6から12に増加した以外は実施例1と同一組成を有する触媒を調製した場合の同様な結果を次の第IV表に示す。

触媒の調製中に600℃に加熱することによって触媒の表面積を約23 m<sup>2</sup>/gから7.8 m<sup>2</sup>/gに低下させた。前述の実施例と異なり、試験運転中に原料ガスの組成、圧力及び空間速度を変えた。

第IV表

実験 番号	時間 (時)	原料ガス組成(体積%)			圧力 (気圧)	温度 (℃)	空間速度	iC <sub>4</sub> 収率(%)	メタクロレイン+ メタクリル酸への 選択率(%)
		iC <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O					
45	6	5.7	16	20	23.6	364	1000	7.26	81.3
46	9	5.7	16	20	23.6	379	1000	7.45	79.4
47	24	5.7	9	16	33.8	362	3000	4.67	85.6
48	26	5.7	9	16	33.8	362	3000	5.08	83.4
49	35	5.7	9	16	33.8	341	3000	3.94	85.1
50	48	5.7	9	16	33.8	355	3000	4.55	84.9
51	51	5.7	9	16	33.8	356	3000	4.61	84.1
52	60	5.7	9	16	33.8	365	3000	4.99	84.1
53	79	5.7	9	16	33.8	360	3000	5.03	86.0
54	81	5.7	9	16	33.8	365	3000	5.04	84.4
55	96	5.7	9	16	33.8	379	3000	5.39	85.1
56	116	7	16	15	23.6	380	2250	4.93	83.4
57	119	7	16	15	23.6	380	2250	5.17	83.4
58	122	7	16	15	23.6	388	2250	5.49	82.4
59	128	7	16	15	23.6	388	2250	5.71	81.6

30

31

#### 比較例1

実施例1の組成からニッケル含有量を除去した触媒組成物を実施例1と同一条件で試験して、本発明の触媒に対するニッケルの効果を次の第V表に示す。

第V表

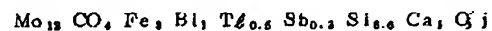
実験 番号	時間 (時)	温度 (℃)	TBA 収率(%)	選択率(%)		
				メタクロレイン +メタクリル酸	酢酸	CO+ CO <sub>2</sub>
60	9	368	65	82.5	3.1	9
61	11	368	66	83.3	3.3	8
62	13	366	64	83.6	2.9	8.9
63	19	372	68	80.9	3.2	11

第IV表および第V表の比較からわかるように、イソブチルアルコールの転化率は、触媒がニッケルを欠除すると、測定により直接的に又は反応に要する温度によつて間接的に示されるように低くなる。この触媒の表面積は4.8 m<sup>2</sup>/gである。

32

#### 実施例3

カリウムおよびセシウムの代りにカルシウムを使用し、Ca(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)・H<sub>2</sub>O 52.8 gを水200 ccにとかけて混合物に加えて触媒にカルシウムを導入した以外は実施例1によつて、原溶液を蒸準にして、



の組成の触媒を調製した。加熱中に触媒を約600℃で3時間加熱して表面積を約20 m<sup>2</sup>/gから5 m<sup>2</sup>/gに低下させた。触媒を、7容積%のイソブチレン、15容積%のスチーム、16容積%の酸素および残り8容積%の組成の原料ガス、絶対圧2.44 kg/cm<sup>2</sup>の圧力及び空間速度約2250/時で試験し、次の結果を得た。

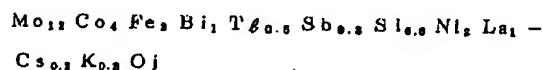
33

第 VI 表

実験 番号	時間 (時)	温 度 (℃)	IC <sub>4</sub> の 転換率 (%)	選 択 率 (%)		
				メタクロレイン +メタクリル酸	酢 酸	CO + CO <sub>2</sub>
64	9	345	66	78.2	3.7	10.7
65	33	371	75	80.8	3.7	10.6
66	42	379	84	79.7	5.2	11.2
67	63	379	87	80.7	3	12.6
68	91	351	83	79.6	4	11.8

## 実施例 4

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O 124 g を水 300 cc にと  
かし、混合物に加えてランタンを触媒に導入する  
以外は実施例 1 によつて、原溶液を基準にして、  
組成

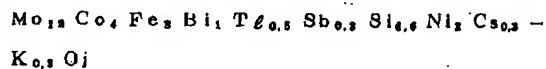


30

しいが、次の実施例 6 に示すように、生成触媒の  
表面積を約 10 m<sup>2</sup>/g 以下、好ましくは約 6 m<sup>2</sup>/  
g 以下にするには、それより幾分低い温度、少な  
くとも約 525℃ でか焼することによつて実施す  
ることができる。

## 実施例 6

実施例 1 に従つて原溶液を基準にして、組成



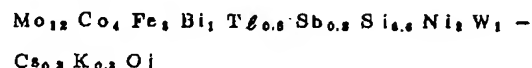
を有する触媒を調製した。触媒をか焼中に約 550  
℃ に 3 時間加熱して表面積を 9.6 m<sup>2</sup>/g とし、  
5.4 容積% のイソブチレン、9.8 容積% の酸素、  
1.6 容積% のスチーム及び残り窒素よりなる組成  
の原料ガス、絶対圧 3.4 kg/cm<sup>2</sup> の圧力、約 335  
℃ の温度及び約 3000/時の空間速度を使用し  
て試験を行ない、次の結果を得た。

30

を有する触媒を調製した。

## 実施例 5

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>・H<sub>2</sub>O 76.2 g を水 300 cc にと  
かして混合物に加え、触媒中へタングステンを導  
入する以外は実施例 1 によつて、原溶液を基準に  
して、組成



を有する触媒を調製した。

触媒組成を変更することによる効果の他に、触  
媒の表面積を BET 法で測定して比較的にせまい  
範囲、即ち 0.5 ~ 10 m<sup>2</sup>/g、好ましくは 2 ~ 6  
m<sup>2</sup>/g に保つことが重要であるように思われる。  
多数の小気孔を有する粒子の表面積は大きくなり、  
大きな気孔しか含まない粒子の表面積は比較的  
小さいので、表面積は気孔の大きさに関係がある。  
触媒を少なくとも 525℃、好ましくは 550℃  
以上の温度で十分な時間加熱すると小気孔をなく  
し、従つて表面積を低下させるように思われる。  
使用前に触媒を約 600℃ でか焼することが好ま

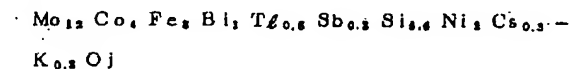
30

第 VII 表

実験 番号	時間 (時)	IC <sub>4</sub> 転 換率(%)	選 択 率 (%)		
			メタクロレイン +メタクリル酸	酢 酸	CO + CO <sub>2</sub>
69	8	74.6	82.15	2.58	8.01
70	10	73.5	82.25	2.50	8.07
71	12	74.2	82.73	2.54	7.83
72	14	74.5	82.64	2.30	8.24
73	26	68.5	82.5	2.51	8.2

## 実施例 7

組成



を有する触媒を 380℃ までの温度でか焼してから  
表面積を測定し、2.3 m<sup>2</sup>/g の値を得た。気孔  
容積を水銀細孔計で測定して 0.3 cc/g の値を、  
気孔分布を同じ方法で測定し、触媒の内部表面積の

30

70%が気孔径 $100\text{Å}$ 以上のものであり、30%が $100\text{Å}$ 未満のものであるという結果を得た。気孔径の中間値は $1600\text{Å}$ である。

$600^{\circ}\text{C}$ の空気中で3時間か焼したこと以外は前述と同じ条件で触媒を調製した。気孔容積はもとのままの $0.3\text{cc/g}$ であつたが、全表面積は $6.24\text{m}^2/\text{g}$ で、内部気孔の97%が気孔径 $100\text{Å}$ 以上のものであり、わずかに3%が気孔径 $100\text{Å}$ 未満のものであつた。中間気孔径は $3,660\text{Å}$ であつた。

実施例7に示すように普通より高い温度で、触媒を加熱することによつて得られる効果は、約 $100\text{Å}$ より小さい直径を有する気孔をなくし、従つて平均気孔径を増加させることによつて表面積を低下させることにある。他の効果もまた重要になる。

代理人 弁理士 秋 沢 政 光

他1名

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**